

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—124777

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 301/32

識別記号

庁内整理番号  
7043—4C

⑬ 公開 昭和58年(1983)7月25日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基  
含有生成物の製造方法

⑯ 特 願 昭58—7210

⑰ 出 願 昭58(1983)1月19日

優先権主張 ⑱ 1982年1月19日 ⑲ 米国(US)  
⑳ 340674㉑ 発 明 者 イエル・サム・サリー  
アメリカ合衆国02886ロードアイランド・ワーウィック・セダ  
ー・ボンド・ドライブ39アパー  
トメント12㉒ 出 願 人 チバー・ガイギー・アクチエンゲ  
ゼルシャフト  
スイス国バーゼル市クリベック  
ストラーセ141

㉓ 代 理 人 弁理士 専優美 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エピクロロヒドリンを含まないグリシジル基  
含有生成物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成  
分を未だ過剰量に含有する、グリシジル基含  
有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十  
分であるが該生成物の熱分解を起すには不十  
分な温度、60ないし250℃に加熱し、生成  
物を充填塔または蒸発ストリッパー中で60  
ないし250℃および133～666.5 ミリバール  
で多段ストリッピングに付して、該加熱生成  
物中のエピクロロヒドリンおよび関連揮発成  
分レベルを100ppmより少なくすることよりな  
る、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発  
成分を実質上含まないグリシジル基含有生成  
物の製造方法。(2) エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分の  
レベルを10 ppmより低くする特許請求の範囲

## 第1項記載の方法。

(3) グリシジル基含有生成物を80ないし180  
℃に加熱し、そして80ないし180℃で多段  
ストリッピングに付す特許請求の範囲第1項  
記載の方法。(4) 多段ストリッピングを8ミリバール以下の  
圧力で行なう特許請求の範囲第1項記載の方  
法。(5) 加熱したグリシジル基含有生成物を多段ス  
トリッピング中に不活性ガスでバージする特  
許請求の範囲第1項記載の方法。(6) 不活性ガスが窒素である特許請求の範囲第  
1項記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱に弱いグリシジル生成物中の残  
留エピクロロヒドリンレベルを、不活性ガスに  
よるバージを併用もしくは併用せず多段ストリ  
ッピング塔を使用して、ゼロないし数ppmの非常  
に低い許容レベルまで低下させる方法に関する  
ものである。

エピクロロヒドリンは、グリシジル生成物、例えばエポキシ樹脂の製造における重要成分である。エピクロロヒドリンは発癌性も憂われている。従って、グリシジル生成物のエピクロロヒドリン量を残留エピクロロヒドリンによるあらゆる障害を最少限に抑制するために、可能な限り低いレベルまで減少させることは、健康、安全および経済問題の上から緊急課題となっている。

グリシジル生成物からエピクロロヒドリンをストリッピングする従来方法には、蒸気ストリッピング、不活性ガスバージングまたは落下フィルム蒸発(Falling film evaporation)等がある。しかしながら、これらのいずれの方法も熱や加水分解に不安定な物質にとっては満足すべき方法ではない。蒸気ストリッピングは明らかに、水の存在下で高温に不安定な生成物には使用できない。ガスのバージングまたは落下フィルム蒸発は、熱に不安定な生成物のエピクロロヒドリンレベルを、許容するには未だ高過ぎる

間に不活性ガスによるバージングの併用を行なうことなく実施できる。しかしながら、多段ストリッピング過程の間に、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を許容しうる低レベルまで除去することを容易ならしめるため、そのような不活性ガス好ましくは窒素ガスによるバージングを採用することが、しばしば好ましい。事実、不活性ガスバージングを用いるときは、同じ効果を得るため即ち、ストリッピング後の樹脂または生成物中の同程度の低エピクロロヒドリン量を得るために、不活性ガスバージングを行なわない場合より本発明の方法で最良の結果を得るに要する温度は、50℃も低くなる。

本発明の方法は、遊離エピクロロヒドリンまたは関連揮発性成分を含むエポキシ樹脂もしくはグリシジル基含有生成物の任意のものに適用可能であるが、特に熱もしくは加水分解に不安定なグリシジル基含有エポキシ樹脂もしくは生成物の製造に有用である。

したがって、熱や加水分解に安定な2,2-ビ

数百ppmに減少させうるに過ぎない。

本発明の目的は、多量(典型的には1000ppmもしくはそれ以上)の残留エピクロロヒドリンおよび関連する揮発成分を未だ含有する、グリシジル基含有生成物を該生成物の容易な流動を許すに十分であるが該生成物の熱分解を起すには不十分な温度、60ないし250℃、好ましくは80ないし180℃に加熱し、生成物を充填塔または蒸発ストリッパー中で60ないし250℃、好ましくは80ないし180℃および153~4645ミリバール、好ましくは8ミルバール以下で多段ストリッピングに付して、該加熱生成物中のエピクロロヒドリンおよび関連揮発成分レベルを100ppmより少なく、好ましくは10ppmより少なく、しばしば実質的に0もしくは検出不可能レベルにすることよりなる、残留エピクロロヒドリンおよび関連揮発成分を実質上含まないグリシジル基含有生成物(例えばエポキシ樹脂)の新規方法を提供することである。

本発明の方法は、多段ストリッピング過程の

ス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、アラルダイト(ARALDITE)6010のようなエポキシ樹脂に対しても本発明の方法は適用できるが、本発明の方法はN,N,O-トリグリシジル-p-アミノフェノール、N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンジアニリン、トリグリシジルイソシアヌレートおよびN,N-ジグリシジル-5,5'-ジアルキルヒダントイン(例えばジメチルヒダントイン、メチルエチルヒダントイン、エチルアミルヒダントインおよびペンタメチレンヒダントインのジグリシジル誘導体)のような熱および加水分解に安定性が小さい生成物について使用するとき特に有利である。

ストリッピング操作を行なう温度は、グリシジル基を含むエポキシ樹脂または生成物の安定性、エピクロロヒドリンがエポキシ樹脂または生成物に結合する強さ、および経済上の要求からの時間、エネルギー等を实际的に考慮することより規定される。温度と時間、樹脂または生成物がストリッパーを通過する速度(滞留時間)、

窒素もしくは他の不活性バージガスの相対流速、および減圧（真空）度の間には明らかに関連がある。エピクロロヒドリンを除去すべきエポキシ樹脂またはグリシジル基含有生成物によって、不活性バージガスをも使用するときにはできる丈低い窒素流速で、そして樹脂または生成物がストリッパーを通過する最大流速でしかもストリッピング後の樹脂または生成物に許容されるエピクロロヒドリンレベルに適合するような樹脂または生成物を生じるように使用する装置を円滑に操作しうるような減圧で該樹脂または生成物の熱分解を極小とならしめる最低温度を使用することが望まれる。

多段ストリッパーのタイプは特定のものに限定されない。任意の充填塔または真空ストリッパーで多段ストリッピング能を有するものが本発明の方法に使用できる。

都合良く使用しうるストリッパーは、実施例5～8で使用する理論段数26のアーティザン・インダストリーズ社 (Artisan Industries) 製

に入れた。

次いで、フラスコおよびその内容物は、エポキシ樹脂またはグリシジル基含有生成物を容易に流動せしめるに十分であるが、熱分解を起すには不十分な温度に加熱した。この温度は充填カラム内の保持温度および加熱窒素バージガスの温度と同じである。加熱窒素バージガスをカラムに導きシステムを535ミリバールの負圧に置いた。グリシジル基を含む加熱生成物を重力供給により充填カラム内に流通させた。

ストリッピングされた生成物は作業時間および樹脂もしくは生成物の重量を測定して決定した流速で充填カラムの底から回収した。流速を所望レベルに調節するには、底部排出<sup>10</sup>フラスコの流量バルブを用いた。

ストリッピングされたグリシジル基含有生成物は、このストリッピング工程の効率を調べるため、エピクロロヒドリン量を分析した。分析完了後、ストリッピングされたグリシジル基含有樹脂もしくは生成物は、エピクロロヒドリン

のコンティニュアス・バキューム・ストリッパー (Continuous Vacuum Stripper) である。本発明の方法はこの特定のストリッパーに限定されず、実施例1～4においては比較的初歩的な充填カラムを使用して良好な結果を得ている。

#### 実施例1-4

直径1.27cmのジャケット付垂直カラムに細かいワイヤーメッシュを457.2cmの高さまで充填した。このカラムに設けられたジャケットには、温度を調節したポリエチレングリコールを循環して、カラム内を所望温度に保持した。カラムは真空ゲージを有する真空源およびカラム底部に加熱窒素をバージガスとして導入する入口を有する。窒素は外部熱源によりカラム温度に加熱し、窒素ガスの流速は流量計および調節バルブによってモニターおよび調節する。

エピクロロヒドリンを2000ppmを超えて有するグリシジル基含有生成物を、充填カラムの頂部に接続するサーモワッチ・コントロール・マントルを具備する底部排出<sup>10</sup>1000mlフラスコ

を10ppmより少なくするために必要とされる回数だけ、充填カラムに繰返し通過させた。

第1表に4種の異なる出発物質を用いたストリッピング実験における、エピクロロヒドリンレベルを10ppmより少なくするに要するカラム通過回数を示す結果を示す。

第1表 エピクロロヒドリン濃度 (ppm) 対カラム通過回数

実施例	1	2	3	4
樹脂もしくは生成物*	A	B	C	D
濃度 (°C)	150	120	120	120
N <sub>2</sub> /樹脂 (生成物) の比 (g/g)	0.10	0.15	0.10	0.15
樹脂速度 (g/分)	69	81	113	63
0	5176	2882	3500	2269
1	1657	1548	1840	1025
2	529	747	1270	502
3	173	410	940	325
カ 4	95	262	515	250
ラ 5	55	104	522	63
ム 6	23	53	381	79
7	4	31	285	50
通 8	0	18	240	40
過 9		13	167	21
回 10		9	93	31
数 11			90	1
12			58	
13			42	
14			30	
15			17	
16			5	

\* A=2,2-ビス(4-グリニルオキシフェニル)プロパン  
 B=N,N-ジグリニル-5,5-ペンタメチレンヒダントイン  
 C=N,N,O-トリグリニル-p-アミノフェノール  
 D=N,N,N',N'-テトラグリニル-4,4'-メチレンジアニリン

トリッピングに付した。このストリッパーは、直径508mmおよび理論段数26を有する。

ストリッパーは最高8ミリバールの圧力および該ストリッパー中でストリッピングされる物質の滞留時間を1分より短かくして行なった。

多段ストリッピングの結果を第2表ないし第5表に示す。

エピクロロヒドリン量を許容レベルに低下せしめるための充填カラム通過回数は、グリニル基含有樹脂もしくは生成物の性質により異なる。

短いカラムに多数回通過させることは、長いカラムに少数回通過させることと実質的に同じであることは明らかである。同様に、低い操作圧力(高度真空)使用は残留エピクロロヒドリンレベルの減少を助長するであろう。

窒素と生成物との操作流速比は、カラムのあふれ防止のため第1表に記載したレベルに調節した。樹脂もしくは生成物のカラム内の滞留時間は流速によって異なるが、カラム1回通過当り60ないし90秒であった。

## 実施例5-8

実施例1-4の方法と基本的に同じ方法を使用して、エピクロロヒドリンを447ないし20050ppm含有する4種の物質をアーティザン・インダストリーズ社製の大型コンティニュアス・パキユウム・ストリッパーを一回通過させる多段ス

第2表 2,2-ビス(4-グリニルオキシフェニル)プロパンのストリッピング

実施例5	温度(°C)	樹脂速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /樹脂 (重量比)	エピクロロヒドリン含有量 (ppm)	原料樹脂	ストリッピング後の樹脂
a	122	4158	0	3100	160	160
b	124	4136	0.053	3000	96	96
c	124	4224	0.158	2900	22	22
d	122	2354	0.273	2200	1	1
e	137	3542	0	2800	18	18
f	137	3564	0.0625	2400	13	13
g	134	4620	0.143	2100	9	9
h	136	2596	0.25	1800	なし	なし
i	149	5148	0	1800	なし	なし
j	150	5236	0.042	1800	なし	なし
k	151	5170	0.125	1800	なし	なし

\* ストリッピング後の樹脂のエピクロロヒドリンは検出されな

第3表 N,N,O-トリダリシジル-p-アミノフェノールの  
ストリッピング

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン 含有量(四)	
				原料生成物	ストリッピング 後の生成物
a	107	2618	0.25	3300	54
b	105	1166	0.6	3300	37
c	106	902	0.75	3300	14
d	106	1166	1.0	3300	10
e	121	5126	0	3300	78
f	122	5060	0.13	3300	25
g	121	3432	0.19	3300	13
h	122	2024	0.33	3400	7
i	121	1012	0.65	3400	なし*
j	134	4994	0	3300	29
k	136	4906	0.045	3300	20
l	135	4906	0.14	3300	7
m	135	5586	0.19	3300	8
n	134	2288	0.29	3300	1

第3表 つづき

実施例6	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン 含有量(四)	
				原料生成物	ストリッピング 後の生成物
o	151	5038	0	3300	4
p	151	4730	0	3300	4
q	150	4884	0.045	3300	2
r	151	4554	0.048	3300	4
s	149	4730	0.136	3300	なし*

\*ストリッピング後の生成物にエビクロロヒドリンは検出されない

第4表 N,N,N',N'-テトラダリシジル-4,4'-メチレンジアニ  
リンのストリッピング

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン 含有量(四)	
				原料生成物	ストリッピング 後の生成物
a	121	4204	0	2900	730
b	122	5214	0.125	2800	830
c	121	4136	0.158	2700	870
d	122	3564	0.188	2700	490
e	122	2222	0.33	2600	340
f	121	1210	0.545	2500	380
g	135	4642	0	2400	410
h	135	4862	0.136	2400	500
i	135	3608	0.188	2400	390
j	135	1166	0.6	2400	130
k	150	4906	0	2400	220
l	150	4708	0.048	2400	240
m	149	2818	0.136	2300	210
n	150	1782	0.375	2200	130

第4表 つづき

実施例7	温度(℃)	生成物速度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エビクロロヒドリン 含有量(四)	
				原料生成物	ストリッピング 後の生成物
o	162	5412	0	2200	110
p	160	4796	0.045	2100	110

表5 トリグリシジルイソシアレートのストリッピング

実施例	温度(℃)	生成物温度 (kg/時間)	N <sub>2</sub> /生成物 (重量比)	エピクロロヒドリン 含有量(%)	
				原料生成物	ストリッピング後の生成物
a	126	1254	0	447	111
b	126	1694	0.011	447	183
c	133	4208	0.008	447	92
d	122	704	0	447	95
e	160	6160	0	447	23
f	143	1914	0	447	12
g	159	1282	0.144	447	7
h	152	1562	0.220	447	4
i	166	11044	0	20050	459
j	167	8844	0	20050	152
k	164	1216	0	20050	12
l	143	1320	0.130	20050	8
m	142	1116	0.294	20050	15
n	157	8250	0.042	20050	89
o	161	9504	0.045	20050	55

トリッピング前後の生成物中のエピクロロヒドリン量の減少によると考えられる。

同様に、実施例8hおよび8iのストリッピング生成物の分析は、ストリッピング操作がストリッピング後の生成物の品質に影響していないことを示している。原料のトリグリシジルイソシアレートおよびストリッピング生成物の性質は、後者の揮発性成分が大巾に低下して残留エピクロロヒドリンが除去されたことを示す以外は、実質的に同一であった。

特許出願人

デバー・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト

代理人 専

優 美



(ほか1名)

特開昭58-124777 (G)

N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチレンジアニリンについては、残留エピクロロヒドリンのストリッピングは困難であった。実施例7のnおよびoに示したとおり(第4表)、エピクロロヒドリンレベルは150℃および窒素/生成物重量比0.375において2200mmから130mmに、そして162℃で不活性ガスパーシングを行なわないとき2200mmから110mmに減少した。第1表のデータは、さらに高い温度、より多い段数、より高い窒素比率もしくはこれらの適当な組合せで、残留エピクロロヒドリンを10mmより少なくすることが出来ることを示している。

実施例6pおよび7oのストリッピング生成物の分析は、これらの熱感受性生成物は粘度および加水分解されうる塩素値を除く全ての主要観点から原料生成物に比べて変化していないことを示している。外観、水分量およびエポキシ価が実質上同一であるから、粘度(上昇)および加水分解されうる塩素値(低下)の変化は、ス